

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **09-052729**
 (43) Date of publication of application : **25. 02. 1997**

(51) Int. CI.

C03C	3/078
C03C	3/087
C03C	3/089
C03C	3/091
C03C	3/093
C03C	4/00

(21) Application number : **08-146256** (71) Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD**
 (22) Date of filing : **07. 06. 1996** (72) Inventor : **JITENDORA SEEGARU
TAKADA AKIRA
NAKAO YASUMASA
ITO SETSUO**

(30) Priority

Priority number :	07143472	Priority date :	09. 06. 1995
----------------------	-----------------	--------------------	---------------------

JP

(54) SCUFFING RESISTANT GLASS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve fragility, scuffing resistance and durability of glass by incorporating SiO₂, R₀+R' 20, Li₂O and M₂O₃.
 SOLUTION: 74-78wt.% SiO₂, 15-30wt.% R₀+R' 20 in which a wt. ratio of R₀/R' 20 is 0.6-1.6 (R is more than one kind selected among Mg, Ca and Zn and R' is more than one kind selected among Li, Na and K), ≥4wt.% Li₂O and 0-10wt.% M₂O₃ (M is B and/or Al) are mixed and heated at 1,450-1,600°C to vitrify. Then, after clarifying this molten glass, the glass is formed in a prescribed shape to obtain the scuffing resistant glass having 2.41-2.47g/cc density, ≤6,700m^{1/2} B expressed by formula, B=H_v/K_c (B is an index value of the fragility, H_v is Vickers hardness and K_c is fracture toughness) and viscosity of 102 poise at ≤1,600°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's

[decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-52729

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	3/078		C 0 3 C	3/078
	3/087			3/087
	3/089			3/089
	3/091			3/091
	3/093			3/093

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-146256	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)6月7日	(72)発明者	ジテンドラ セーガル 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-143472	(72)発明者	高田 章 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32)優先日	平7(1995)6月9日	(72)発明者	中尾 泰昌 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 泉名 謙治 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐擦傷性ガラス

(57)【要約】

【課題】きわめて耐擦傷性の高いガラスを得る。

【解決手段】本質的に74~78重量%のSiO₂、重量比RO/R'₂O比が0.6~1.6であるところの15~30重量%のRO+R'₂O、4重量%以上のLi₂O、0~10重量%のM₂O₃ (MはBおよび/またはAl)からなり、密度が2.41g/ccを超えて2.47g/cc以下とされることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】本質的に74~78重量%のSiO₂、RO/R'₂O重量比が0.6~1.6であるところの15~30重量%のRO+R'₂O (RはMg、CaおよびZnから選ばれた1種以上、R'はLi、NaおよびKから選ばれた1種以上)、4重量%以上のLi₂O、0~10重量%のM₂O₃ (MはBおよびAlから選ばれた1種以上) からなり、密度が2.41g/ccを超えて2.47g/cc以下とされることを特徴とする耐擦傷性ガラス。

【請求項2】脆さ指標値Bが6700m^{-1/2}以下であることを特徴とする請求項1記載の耐擦傷性ガラス。ここで、B=H_v/K_c (H_vはビッカース硬さ、K_cは破壊韌性値) である。

【請求項3】粘度が10² ポイズとなる温度が1600°C以下であることを特徴とする請求項1または2記載の耐擦傷性ガラス。

【請求項4】本質的に、以下の成分からなる請求項1、2または3記載の耐擦傷性ガラス。

SiO ₂	74~78	重量%
MgO	5~15	重量%
CaO	0~2	重量%
ZnO	0~2	重量%
Li ₂ O	4~16	重量%
Na ₂ O	0~5	重量%
K ₂ O	0~7	重量%
B ₂ O ₃	0~2	重量%
Al ₂ O ₃	0~2	重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐擦傷性がきわめて高いガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】ガラスは本質的に脆い材料であり、特に使用時に発生する微小な表面傷によってその強度が低下し、そこに力が加わると、微小傷を端緒とするクラックが伸展して破壊に至る。

【0003】したがって、ガラスの耐久性を上げるために、表面に傷が付きにくくしようとする試みは古くから行われている。たとえばそれは表面のハードコーティングであり、イオン交換による表面強化であり、また急冷による物理強化である。

【0004】これらの技術はガラスの表面を他の材料で覆って傷の発生を防ぐ方法と、表面に圧縮残留応力を発生させて傷の発生、伸展を防ぐ方法に大別され、どちらにせよ、本質的にガラスそのものの脆さを改善する試みではない。したがって、表面のコーティングが磨耗、劣化などにより除去されてしまったり、あるいは温度の上昇などによって表面の残留応力が消失してしまう環境下においてその効果は発現されないという問題がある。

【0005】一方、現在もっとも汎用されているソーダライムシリカガラスは歴史的にも推移があるが、一般的には以下のよう組成を有する。

【0006】

SiO ₂	66~75	重量%
MgO	0~5	重量%
CaO	7~12	重量%
Na ₂ O	12~20	重量%
K ₂ O	0~3	重量%
Al ₂ O ₃	0~4	重量%

【0007】ソーダライムシリカガラスにおいて、組成と硬度との関係については、研究は多くない。一般的な認識としては、SiO₂を増加させると強度が上がりこと、CaOでNa₂Oを置換するとネットワークの結合性が上がり、強度が向上すること、Al₂O₃の添加が強度および硬度の向上に役立つこと、などがある程度である。

【0008】さらに表面の傷のつきやすさに対応する擦傷硬度については、実際のガラスの強度を決定するうえで重要であるが、ガラスの研磨現象は複雑で、必ずしもビッカース硬度との相関性が良くない。これは、耐擦傷性が、硬度に関係する因子のみならず微細クラックの発生と伸展による試料からの脱離、摩擦熱による影響があるためと考えられる。

【0009】結局、従来は、ガラス表面の傷のつきやすさと組成との関係については、石英ガラスが最も耐擦傷性に優れており、網目修飾イオンが増えるにしたがい、耐擦傷性が低下するという程度の認識しかなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来の認識に基づき、単純に硬度を上げるためにSiO₂を増加させると、溶解しにくくなるため、生産性の良い溶融法による生産が困難になる。一方、ソーダライムシリカ系のガラスにおいて、一般的には、溶融法での生産が容易な組成を選択すると、さほど硬度の向上は見られないという問題がある。

【0011】また、ガラスの表面に何らかの処理を行うことによって脆さを克服する方法においては、ガラス成形後の後処理が必要であり、コストの上昇の問題や適用の制限の問題、場合によっては使用時にその効果が持続しない問題などがある。

【0012】本発明の目的は、従来技術が有する前述の問題、すなわち、後処理や表面の改質ではなく、ガラスそのものの脆さを改善し、実使用時の外力による傷の発生を防ぐとともに、溶融法による生産が可能でソーダライムガラスの持つ耐久性などの長所を基本的に維持したガラスを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、本質的に74~78重量%のSiO₂、RO/R'₂O比が0.6~

1.6であるところの15~30重量%の $RO + R'_2O$ (R はMg、CaおよびZnから選ばれた1種以上、 R' はLi、NaおよびKから選ばれた1種以上)、4重量%以上の Li_2O 、0~10重量%の M_2O_3 (M はBおよびAlから選ばれた1種以上)からなり、密度が2.41g/ccを超えて2.47g/cc以下とされることを特徴とする耐擦傷性ガラスである。

【0014】本発明者は、多種のソーダライムシリカガラスについてその組成と耐擦傷性の関係を詳細に検討し、その結果前述のガラス組成範囲内において、その密度を2.41g/ccを超えて2.47g/cc以下（通常のソーダライムシリカガラスの密度は2.49~2.52g/cc程度）とすることによって、従来のソーダライムシリカガラスにおける溶融性、化学的耐久性などの特性を基本的に維持するとともに、従来のソーダライムシリカガラスに比べて大変に傷がつきにくくなることを見いだした。

【0015】特に、前述の組成でガラスの密度を2.52g/ccから下げていった場合に2.47g/cc以下になると、他の特性は徐々に変化するのに対して、耐擦傷性は急激に改善されることを見いだした。これはすなわち、密度2.47g/cc近傍の組成域において、ガラス構造の柔軟性（原子レベルでの結合角の自由度）が急激に変わるためと考えられる。

【0016】すなわち、本発明はソーダライムシリカガラスにおいて、密度が最も耐擦傷性に影響する因子であり、また、その制御がある組成範囲内において可能であることを見いだしたことに基づく。そして、後記実施例に示すとおり、その組成を最適化すれば、溶融法による製造が容易で、かつ、通常のソーダライムシリカガラスに比べて傷の発生荷重が非常に高く、実際の強度も大きく向上したガラスが得られる。

【0017】次に本発明のガラスの組成範囲について説明する。

【0018】 SiO_2 はガラスの網目構造を形成する主成分である。これが少なすぎると、相対的に非架橋酸素量が増えて、網目構造が弱くなるとともに、密度が上昇してクラック伝播が容易となるため、強度自体が低くなる。また、多すぎると、溶融性が悪くなり、溶融法によって均質なガラスを得ることが困難となる。この観点で本発明では、ガラス全体に対して74~78重量%とする。

【0019】 R'_2O (R' はLi、NaおよびKから選ばれた1種以上)は溶解性の改善に必須であり、また、 RO (R はMg、CaおよびZnから選ばれた1種以上)は溶解性の改善および化学的耐久性の改善に必須な成分である。 R'_2O と RO の量は合量で15~30重量%とする。

【0020】 RO を一定量含有することにより、ガラス全体の化学的耐久性を改善することができる。この観

点で、本発明では、重量比 RO/R'_2O は、0.6~1.6とされる。

【0021】添加するこれらのR、 R' は、傾向としては元素番号の小さい、すなわち軽い元素が密度の低減に有効であり、結果として耐擦傷性も改善される。かかる観点で、Rとしては、CaよりむしろMgを多くすることが好ましい。ただし、いくつかの元素においては同時に添加される元素の影響により、異なった挙動も示すものもある。これらは耐擦傷性を決定する因子が密度以外に非架橋酸素量やシリカを主体とする網目構造の形、ヤング率などがあるためと考えられる。

【0022】 R'_2O のうち特に Li_2O は、耐擦傷性向上のために有効な成分である。本発明では、この観点で4重量%以上の Li_2O を含有する。

【0023】 M_2O_3 (M はBおよびAlから選ばれた1種以上)は必須成分ではないが、少量の添加によりガラスの化学耐久性を向上して、均一なガラスを製造できる。好ましくは0.1重量%以上をガラスに含有させる。ただし、過度の添加は、密度が上昇し、その結果耐擦傷性の劣化を引き起こす。

【0024】具体的には、本発明におけるガラスの好ましい組成範囲は、本質的に以下のようになる。

【0025】

SiO_2	74~78	重量%
MgO	5~15	重量%
CaO	0~2	重量%
ZnO	0~2	重量%
Li_2O	4~16	重量%
Na_2O	0~5	重量%
K_2O	0~7	重量%
B_2O_3	0~2	重量%
Al_2O_3	0~2	重量%

【0026】本発明でいう、「本質的」とは、 SiO_2 、 M_2O_3 、 RO 、および R'_2O からなる上記の主成分がガラス全体の96重量%以上を占めることをいう。他に微量成分として、ガラス全体の均質化、着色、赤外線透過能および紫外線透過能の制御の目的で、Fe、Ni、Se、Co、Ceなどを添加できる。

【0027】また、より均質なガラスをより容易に製造するために、公知の清澄剤も添加できる。かかる清澄剤としては、 SO_3 、Clなどがある。

【0028】本発明のガラスは、溶融性にも優れるため、各種の製造方法が適用できる。すなわち、常法にしたがって目標組成になるように各原料を調合し、これを1450~1600°Cに加熱してガラス化する。次いでこの溶融ガラスを清澄した後、所定の形状に成形する。その際、板ガラスに成形する場合は、ロールアウト法、フロート法、プレス法等が使用される。また、各種容器形状にする場合にはプレス法、エアープロウ法が使用される。また、ファイバに成形する場合には、白金製のビ

ンホールから引き出す方法が使用される。かくして成形されたガラスは通常のガラスと同様に徐冷され、商品となる。

【0029】本発明のガラスは本質的に傷の発生がしにくいため、表面に特段の処理を施すことなく高い耐久性を有する。また、溶解性にも優れることから、広範な応用ができる。

【0030】特に、熱性反射膜等の機能性膜を表面に付加すること、物理的または化学的手法による強化などを行うことは自由である。また、用途の面からみれば、車両用、建築用、びん用、ファイバ用など、種々の用途に使用できる。

【0031】本発明のガラスは、単板ガラス、合わせガラス、複層ガラスとして使用できる。合わせガラス、複層ガラスとする場合は、本発明によるガラス同志を使用して合わせガラス、複層ガラスとしてもよく、本発明によるガラスと他のガラスとを使用し合わせガラス、複層ガラスとしてもよい。

【0032】本発明において、ガラスの脆さ（耐擦傷性）の指標としてはローンらによって提案された脆さ指標値Bを使用した（B.R.Lawn and D.B.Marshall, J.Am.Ceram.Soc., 62(7-8)347-350(1979)）。ここで、脆さ指標値Bは材料のビッカース硬さH_vと破壊韌性値K_cから式(1)により定義される。

【0033】

【数1】

$$B = H_v / K_c \quad (1)$$

【0034】この脆さの指標をガラスに適用する際の大きな問題は破壊韌性値K_cが正確に評価しにくいことである。そこで、本発明者は、いくつかの手法を検討した結果、ビッカース圧子を押し込んだときにガラス表面に残る圧子の痕の大きさと痕の四隅から発生するクラックの長さとの関係から脆さを定量的に評価できることを見いたした。

【0035】その関係は式(2)により定義される。ここで、Pはビッカース圧子の押し込み荷重であり、2a、2cはそれぞれ、図1に示したように、ビッカース圧痕の対角長および四隅から発生するクラックの長さ（圧子の痕を含む対称な2つのクラックの全長）である。

【0036】

【数2】

$$c/a = 0.0056 B^{2/3} P^{1/6} \quad (2)$$

【0037】各種ガラスの表面に打ち込んだビッカース圧痕の寸法と式(2)を用いれば、ガラスの脆さを簡単に評価できる。

【0038】図2は、こうして測定した脆さ指標値Bとサンドブラストによる摩耗量との関係を示す。脆さ指標値Bと、サンドブラストによる摩耗量とは非常に強い相関関係にあり、脆さ指標値が耐擦傷性の大変良い指標に

なっていることがわかる。

【0039】本発明では、溶融性の指標として、粘度が10² ポイズとなる温度を採用する。これが1600°C以下となるようなガラスは従来のソーダライムシリカガラスと同程度に溶融性が良く、溶融法によるガラス製造が容易であるといえる。

【0040】本発明のガラスは本質的に傷の発生がしにくいため、表面に特段の処理を施すことなく高い耐久性を有する。また、溶解性にも優れることから、広範な応用ができる。

【0041】

【実施例】表1、表2には本発明のガラス（例1～8）および比較例（例9～12）として検討した12種類のガラス組成、同ガラスの密度、脆さ指標値および溶融性指標値として、粘度が10² ポイズ、10⁴ ポイズとなる温度（°C）を示す。表の組成は、蛍光X線による分析値である。

【0042】各組成の原料粉体200gを白金製の坩堝に投入した後、1450～1650°C大気中にて4時間攪拌しながら加熱溶解した。すべて通常のソーダライムガラスと同程度の溶解性があり、製造上の問題がないことを確認した。均一に溶解した各組成のガラスは、カーボンの型に流し込んで約10cm角で厚さ5mmの板に成形・冷却した。得られたガラスは490～570°Cにおいてアニールを施し歪みを除去した後、切断研磨し、2cm角で厚さ4mmの試料とした。

【0043】研磨して鏡面を出した試料はさらに研磨による表面残留応力を除去するために角ガラスの歪み点温度より若干上の温度に加熱（100°C/hr）し、保持（3時間）後、徐冷（60°C/hr）した。こうして表面の熱および加工歪みを完全に除去した状態にてその脆さを測定した。

【0044】脆さの測定にはビッカース硬さ試験器を使用した。同装置により、ガラス表面に圧痕を打ち込み、前記の(1)、(2)式を用いてその圧痕の四角から発生するクラックの長さとビッカース圧子の押し込み荷重により脆さを算出した。

【0045】押し込み荷重は5kgとし、すべての例について脆さを測定した。また、密度については、試料の乾燥重量と水中での重量からアルキメデス法により算出した。測定にはマイクログラムまで測定可能な高精度の秤を使用し、有効数字5桁まで計算したのち最後の桁を四捨五入して4桁とした。

【0046】表1、表2より本発明の組成範囲にあるガラスはすべて密度が2.410を超えて2.470g/cc以下であり、かつ脆さ指標値bが6700m^{-1/2}以下、粘度が10² ポイズとなる温度が1600°C以下となっている。

【0047】それに対し、その範囲外の比較例（例9、例10）では密度は2.470g/cc以下で、脆さ指

標値Bは $6600\text{ m}^{-1/2}$ 以下となっているが、 10^2 ポイズとなる温度が 1600°C 以上で溶解・成形性に難がある。比較例(例11、例12)では、 10^2 ポイズとなる温度が 1600°C 以下で溶解・成形が容易であるが、密度は 2.470 g/cc を超えており、脆さ指標値Bが $6600\text{ m}^{-1/2}$ を超えるため、耐擦傷性の改善が見られない。

【0048】また、これらの例において密度と脆さは良い正の相関を示しており、密度が低下するにしたがって脆さ指標値も低下する、すなわち傷が付きにくくなっていることが分かる。

【0049】さらに、最も低い脆さ指標値を示した例2のガラスにピッカース圧子を押し込んだときの亀裂発生荷重(荷重を徐々に増やしていくと、その荷重以上にお

いて初めて圧痕の四角からクラックが発生する荷重)を求めるところ、 900 g 重となった。通常のソーダライムガラスでは同一の方法で求めた亀裂発生荷重は 200 g 重であり、脆さを改善することにより亀裂発生荷重を4.5倍まで高めることができた。これはガラスの実使用時強度低下の主要因がガラス製造後に表面に発生した傷によるこことを考えると、非常に大きい利点である。

【0050】すなわち、本組成のガラスを使用することにより実使用時の表面傷による強度低下を低減でき、その結果商品の寿命を格段に伸ばし、またその信頼性を大幅に改善しうる。

【0051】

【表1】

		1	2	3	4	5	6
組成	SiO_2	75.1	75.1	75.1	75.1	75.0	75.0
	MgO	9.4	9.4	10.4	11.4	13.4	14.4
	CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Li_2O	15.5	14.5	13.5	6.5	5.5	5.0
	Na_2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	K_2O	0.0	0.0	0.0	6.0	5.0	4.5
	Al_2O_3	0.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
$\text{R}_0+\text{R}_2\text{O}$		24.9	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9
$\text{R}_0/\text{R}_2\text{O}$		0.61	0.65	0.77	0.91	1.28	1.52
密度(g/cc)		2.424	2.422	2.426	2.426	2.433	2.437
$B(\text{m}^{-1/2})$		6200	6100	6300	6300	6300	6400
$10^3\text{ poise}(\text{ }^\circ\text{C})$		1264	1288	1288	1352	1356	1358
$10^4\text{ poise}(\text{ }^\circ\text{C})$		826	851	864	951	966	974

【0052】

【表2】

		7	8	9	10	11	12
組成	SiO ₂	77.0	77.9	80.3	83.0	58.9	67.0
	MgO	14.1	9.5	0.0	3.3	0.0	0.0
	CaO	0.0	1.0	9.4	0.0	4.8	10.0
	ZnO	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Li ₂ O	5.0	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	Na ₂ O	1.1	0.0	10.3	10.3	16.1	15.0
	K ₂ O	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
	Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	3.4	20.2	3.0
R0+R ₂ O		23.0	22.1	19.7	13.6	20.9	30.0
R0/R ₂ O		1.58	1.09	0.91	0.32	0.30	0.50
密度(g/cc)		2.430	2.430	2.431	2.347	2.488	2.522
B (m ^{-1/2})		6300	6300	6100	4000	6800	7000
10 ³ poise (°C)		1390	1450	1786	2314	1338	1387
10 ⁴ poise (°C)		1033	985	1179	1366	976	1066

【0053】

【発明の効果】本発明のガラスは溶融法によって生産性良く製造できるとともに、これを使用することにより実使用時の表面傷による強度低下を低減でき、その結果商品の寿命を格段に伸ばし、またその信頼性を大幅に改善

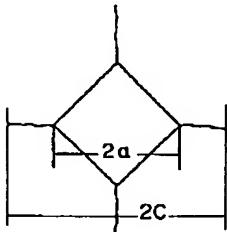
できる。

【図面の簡単な説明】

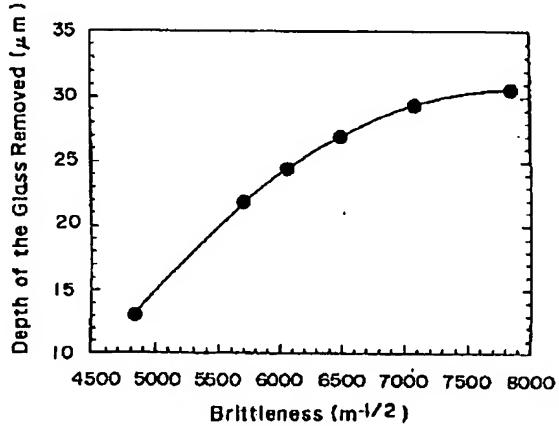
【図1】本発明における脆さの定義を説明する説明図

【図2】脆さ指標値Bとサンドblastによる摩耗量との関係を示すグラフ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.CI.6

C03C 4/00

識別記号

府内整理番号

F I

C03C 4/00

技術表示箇所

(72) 発明者 伊藤 節郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内